

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002154

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-058375
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/002154
12.04.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 日
Date of Application:

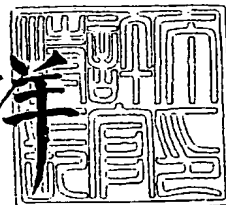
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 8 3 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 8 3 7 5]

出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 1 7 0 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 NPX1040005
【提出日】 平成16年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号三洋電機株式会社内
 【氏名】 堂上 和範
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号三洋電機株式会社内
 【氏名】 井上 尊夫
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号三洋電機株式会社内
 【氏名】 藤本 正久
【特許出願人】
 【識別番号】 000001889
 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100126963
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 来代 哲男
【代理人】
 【識別番号】 100131864
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田村 正憲
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 235004
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

正極活物質と導電剤とを含む正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された非水電解質電池用正極において、

上記正極活物質にはリン酸鉄リチウムが含まれると共に、上記導電剤の BET 比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上に規制され、且つ、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする非水電解質電池用正極。

【請求項 2】

上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下に規制される、請求項 1 記載の非水電解質電池用正極。

【請求項 3】

上記正極集電体として粗面化したアルミニウム箔が用いられる、請求項 1 又は 2 記載の非水電解質電池用正極。

【請求項 4】

正極活物質及び導電剤を含む正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された正極と、リチウムを吸蔵、放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、

上記正極活物質にはリン酸鉄リチウムが含まれると共に、上記導電剤の BET 比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上に規制され、且つ、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 5】

上記正極活物質含有層における充填密度が $3.15 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下に規制される、請求項 4 記載の非水電解質電池。

【請求項 6】

上記正極集電体として粗面化したアルミニウム箔が用いられる、請求項 4 又は 5 記載の非水電解質電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質電池用正極及びこの正極を用いた電池

【技術分野】

【0001】

この発明は、正極活物質及び導電剤を含む正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された正極及びこの正極を用いた電池に関し、特に正極活物質にはリン酸鉄リチウムが含まれる非水電解質電池用正極及びこの正極を用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

【0003】

上記非水電解質二次電池は、通常、コバルト酸リチウム等のリチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、リチウム金属やリチウム合金やリチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛等の炭素材料からなる負極と、エチレンカーボネートやジエチルカーボネート等の有機溶媒に LiBF_4 や LiPF_6 等のリチウム塩からなる電解質を溶解させた非水電解質とが用いられている。このような電池では、充放電に伴い、リチウムイオンが正、負極間を移動することにより充放電を行う。

【0004】

しかしながら、正極材料としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)を用いた電池では、コバルトは埋蔵量が限られた希少な資源であり、高価なものであるため、これを用いた電池の生産コストの高騰を招く。またコバルト酸リチウムを用いた電池では、充電状態で、通常の使用状態では考え難いほどの高温になると、正極中の酸素が放出されて電解質を燃焼することがあるため、熱安定性が低くなるという課題もある。このため、コバルト酸リチウムに代わる正極材料として、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)やニッケル酸リチウム(LiNiO_2)等の利用が検討されている。しかしながら、上記マンガン酸リチウムを用いた場合には十分な放電容量が期待できず、しかも電池温度が高くなるとマンガンが溶解して負極に析出し、サイクル特性が低下するという課題を有している。一方、ニッケル酸リチウムを用いた場合には、放電電圧が低くなる等の課題を有している。

【0005】

このようなことを考慮して、最近、リン酸鉄リチウム(LiFePO_4)等のオリビン型リン酸リチウムが、コバルト酸リチウムに代わる正極材料として注目されている。このオリビン型リン酸リチウムは一般式が LiMPO_4 (MはCo、Ni、Mn、Feから選ばれる少なくとも1種以上の元素)で表されるリチウム複合化合物であり、核となる金属元素Mの種類によって作動電圧が異なる。したがって、Mの選択により電池電圧を任意に選定でき、また理論容量も $140\text{mAh/g} \sim 170\text{mAh/g}$ 程度と比較的高いので、単位質量あたりの電池容量を大きくすることができるという利点がある。更に、一般式におけるMとして鉄を選択したリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)では、産出量が多く、安価である鉄を用いることにより電池の生産コストを大幅に低減させることができるという利点を有する。

【0006】

しかしながら、リン酸鉄リチウムを非水電解質電池用の正極活物質として使用するには未だ解決すべき問題があり、特につぎのことが大きな問題となっている。即ち、リン酸鉄リチウムは電池充放電時の挿入離脱反応が遅く、またはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、あるいはマンガン酸リチウム等と比較して電気抵抗が非常に大きい。このためリン酸鉄リチウムを用いた電池は特にハイレート放電時に分極が増大するため、顕著に電池特性が劣化するという課題がある。

【0007】

この問題を解決するために、下記特許文献1に開示の発明では、リン酸鉄リチウム的一次粒子の粒径を $3.1\mu\text{m}$ 以下と非常に小さく規制することにより、比表面積が十分に大きな正極活物質を使用することを提案している。

【0008】

【特許文献1】特開2002-110162号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記提案では、リン酸鉄リチウムと導電剤との接触面積が大きくなり、正極内での電子導電性はある程度良好なものとなると考えられるが、粒径の小さな正極活物質を使用するため、正極の充填密度が低下し、電池としてのエネルギー密度も低下する。

本発明は、このようなリン酸鉄リチウムを正極活物質とする場合において、電池としてのエネルギー密度を低下させることなく、正極における電子導電性を格段に向上させることにより、高容量で且つハイレート放電時の放電性能を飛躍的に向上させることができる非水電解質電池用正極及びこの正極を用いた電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明のうち請求項1記載の発明は、正極活物質と導電剤とを含む正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された非水電解質電池用正極において、上記正極活物質にはリン酸鉄リチウムが含まれると共に、上記導電剤のBET比表面積（ブルナウアー・エメット・テラの式により求めた比表面積）が $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制され、且つ、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする。

【0011】

上記構成の如く、導電剤のBET比表面積を $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上、正極活物質含有層における充填密度を $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に、それぞれ規制すれば、正極活物質にリン酸鉄リチウムが含まれていても、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、電子導電性を格段に向上させることができるので、高容量化を図ることができると共にハイレート放電時の放電性能を飛躍的に向上させることができる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。

【0012】

即ち、本発明者が鋭意実験を行ったところ、導電剤のBET比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、正極活物質であるリン酸鉄リチウムと導電剤との接触面積が小さくなり、また、正極活物質含有層における充填密度が $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 未満の場合には、正極におけるエネルギー密度が低下し、しかも正極活物質と導電剤、及び正極活物質と正極集電体との密着性が低くなることが認められた。これらのことから、導電剤のBET比表面積や正極活物質含有層における充填密度が小さいと、正極におけるエネルギー密度が低下すると共に、正極内での電子導電性が不十分となって、高容量化を図ることができず、且つ、ハイレート放電時の放電性能が低下することがわかった。

【0013】

これに対して、上記構成の如く、導電剤のBET比表面積を $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上に規制すると、導電剤の粒径が小さくなり、正極活物質であるリン酸鉄リチウムの表面上に十分な量の導電剤を分散させることができるので、正極活物質と導電剤との接触面積が大きくなり、且つ、正極活物質含有層における充填密度を $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に規制すると、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、正極活物質であるリン酸鉄リチウムと正極集電体との密着性が高まることが認められた。これらのことから、導電剤のBET比表面積や正極活物質含有層における充填密度を上記の如く規制すると、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、電池の高容量化を図ることができると共にハイレートでの放電性能を飛躍的に向上させることができる。

【0014】

請求項2記載の発明は請求項1記載の発明において、正極活物質含有層における充填密度が 3.15 g/cm^3 以下に規制されることを特徴とする。

このように規制するのは、正極活物質含有層における充填密度が 3.15 g/cm^3 を超えると、正極内の空間が狭くなりすぎて、電極内へ含浸される電解液の量が少なくなり、電池の放電容量が低下することがあるという理由による。

尚、請求項1及び請求項2より、正極活物質含有層における充填密度は 1.7 g/cm^3 以上 3.15 g/cm^3 以下に規制するのが望ましいが、その範囲の中でも、 1.7 g/cm^3 以上 2.7 g/cm^3 以下、特に 2.0 g/cm^3 以上 2.3 g/cm^3 以下に規制するのが望ましい

【0015】

請求項3記載の発明は請求項1又は2記載の発明において、正極集電体として粗面化したアルミニウム箔を用いることを特徴とする。

上記構成の如く、正極集電体として粗面化したアルミニウム箔を用いると、当該アルミニウム箔は粗面化していないアルミニウム箔に比べて表面に凹凸が存在しているため、正極集電体と導電剤、及び集電体と正極活物質との接触面積が大きくなって、これら両者間の密着性をより高めることができ、この結果、ハイレートでの放電性能を更に向上させることができる。

【0016】

また、上記目的を達成するために、本発明のうち請求項4記載の発明は、正極活物質及び導電剤を含む正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された正極と、リチウムを吸蔵、放出可能な負極活物質を含む負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、上記正極活物質にはリン酸鉄リチウムが含まれると共に、上記正極の導電剤のBET比表面積が $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上に規制され、且つ、上記正極活物質含有層における充填密度が 1.7 g/cm^3 以上に規制されることを特徴とする。

上記構成であれば、前記請求項1記載の発明の作用効果と同様の作用効果を発揮できる。

【0017】

請求項5記載の発明は請求項4記載の発明において、正極活物質含有層における充填密度が 3.15 g/cm^3 以下に規制されることを特徴とする。

上記構成であれば、前記請求項2記載の発明の作用効果と同様の作用効果を発揮できる。

【0018】

請求項6記載の発明は請求項4又は5記載の発明において、正極集電体として粗面化したアルミニウム箔を用いることを特徴とする。

上記構成であれば、前記請求項3記載の発明の作用効果と同様の作用効果を発揮できる。

【0019】

ここで、リン酸鉄リチウムは電子導電性が低いことが知られており(10^{-10} S/cm 以下)、このような低い導電性を改良すべく、正極活物質粒子の表面上に炭素コート、炭素付着等を行って正極活物質表面の改良を図る炭素処理や、リチウムサイトの一部を遷移金属で置換するというようなことが試みられている。本発明は、このように電子導電性を向上させる処理を施したリン酸鉄リチウムに適用できる。また、上記電子導電性の問題から、正極活物質の粒子径を規制するような提案もあるが、本発明はこのような提案にも適用できる。

【0020】

また、本明の電解質としては、通常の電池用非水溶媒として用いられる、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル等、アミド類等を使用することができる。

【0021】

上記環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられ、また、これらの水酸基の一部又は全部がフッ素化されているものも用いることが可能で、例えば、トリフルオロプロピレンカーボネート、フルオロエチルカーボネート等が挙げられる。

【0022】

上記鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が挙げられ、また、これらの水素の一部又は全部がフッ素化されているものも用いることが可能である。

上記エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

【0023】

上記環状エーテルとしては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-エプタレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオール、クラウンエーテル等が挙げられる。

上記鎖状エーテルとしては、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、*o*-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチル等が挙げられる。

【0024】

上記ニトリル類としては、アセトニトリル等が挙げられ、上記アミド類としては、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

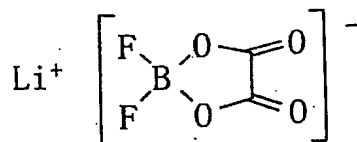
但し、特に電圧安定性の観点からは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステルを用いるのが望ましい。

【0025】

本発明で用いる電解質としては、一般に非水電解質電池に用いられる電解質を用いることができ、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_2\text{I}+1\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) (但し、 l 、 m は1以上の整数)、 $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_2\text{p}+1\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_2\text{q}+1\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_2\text{r}+1\text{SO}_2)$ (但し、 p 、 q 、 r は1以上の整数)、ジフルオロ(オキサラト)ホウ酸リチウム(下記化1参照)等が挙げられる。これらの電解液は一種で使用してもよく、また、2種以上組み合わせ使用してもよい。尚、この電解質は、前記非水溶媒に0.1~1.5モル/リットル、好ましくは0.5~1.5モル/リットルの濃度で溶解させるのが望ましい。

【0026】

【化1】



【0027】

また、負極活物質としては、従来の非水電解質電池において一般に使用されているリチウム金属やリチウム合金、或いは、黒鉛等の炭素材料やケイ素材料を用いることができるが、本出願人の先の出願である特開2001-266851号公報及び特開2002-083594号公報に示したように、高いエネルギー密度の非水電解質電池を得るためには、容量の大きなケイ素材料を用いることが望ましい。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、正極におけるエネルギー密度を低下させることなく、正極内に良好な導電パスが形成されて、正極内の電子導電性が飛躍的に高まるので、電池の高容量化を図ることができると共にハイレートでの放電性能を飛躍的に向上させることができるという優れた効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、この発明に係る非水電解質電池を、図1に基づいて説明する。なお、この発明における非水電解質電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0030】

【正極の作製】

まず、活物質であるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) が正極活物質含有層全体の85質量%と、導電剤であるカーボンブラック (BET比表面積: $70\text{ m}^2/\text{g}$) が正極活物質含有層全体の10質量%となるように計量した後、両者を混合した。次に、この混合物に、結着剤であるポリアクリロニトリル (PAN) を正極活物質含有層全体の5質量%となるように加え、さらに溶媒であるN-メチルピロリドン (NMP) 溶液を適量加えて混合することによりスラリーを調整した。次いで、このスラリーをドクターブレード法により粗面化したアルミ箔上に塗布した。尚、この粗面化したアルミ箔は、電池作製後は正極集電体としての役割を有するものであり、サンドブラスト法にて作製した。

この後、スラリー塗布電極をホットプレートを用いて80℃で乾燥させた後、この乾燥電極を厚さ0.1mmのSUS製の板で挟みつつ、P.C. コントローラー (日立株式会社製のPCF1075NH-AM) のローラー間を通過させるという工程を行って、上記乾燥電極の1回目の圧延を行った。この際の具体的な条件は、下記(1)の通りである。

【0031】

(1) 1回目の圧延条件

- ・ローラーのスリット幅: $150\text{ }\mu\text{m}$
- ・ローラーの回転速度: 200 rpm
- ・ローラーの通過回数: 4回

しかる後、圧延電極を2cm×2cmのサイズに切り取った後、厚さ0.1mmのSUS製の板でスラリー塗布物を挟みつつ、上記と同様のP.C. コントローラーでローラー間のスリット幅を変化させて通過させるという工程を2回行って、上記圧延電極を更に圧延した。この際の具体的な条件は、下記(2)(3)の通りである。

【0032】

(2) 2回目の圧延条件

- ・ローラーのスリット幅: $120\text{ }\mu\text{m}$
- ・ローラーの回転速度: 200 rpm
- ・ローラーの通過回数: 4回

(3) 3回目の圧延条件

- ・ローラー間のスリット幅: $100\text{ }\mu\text{m}$
- ・ローラーの回転速度: 200 rpm
- ・ローラーの通過回数: 4回

最後に、100℃で真空乾燥させることにより、正極活物質と導電剤と結着剤とから成る正極活物質含有層が正極集電体の表面に形成された正極1が作製される。

【0033】

〔負極の作製〕

リチウム金属板を $3\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ のサイズに切り取ることにより、負極 2 を作製した。

【0034】

〔非水電解質の調製〕

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを 1:1 の体積比で混合した電解質に、リチウム塩としての LiPF_6 を 1 モル/リットルとなるよう溶解させることにより非水電解質 4 を調製した。

【0035】

〔試験セルの作製〕

図 1 に示すように、不活性雰囲気下において、作用極としての上記正極 1 と、対極としての負極 2 とを、ポリエチレン製のセパレータ（旭化成株式会社製のハイポア）5 を介して試験セル容器 6 内に配置し、試験セル容器 6 内に上記非水電解質 4 を注液することにより試験セルを作製した。尚、参照極 3 にはリチウム金属を用いた。

【0036】

〔その他の事項〕

(1) 上記最良の形態では、正極活物質にリン酸鉄リチウムのみを用いているが、本発明はこのような構成に限定するものではなく、正極活物質にリン酸鉄リチウムが含まれていれば本発明の効果を発揮する。

(2) 上記最良の形態では、極板の圧延を 3 回行っているが、この回数に限定するものではなく、1 回、2 回でも良いし、4 回以上であっても良いことは勿論である。

【実施例】

【0037】

〔第 1 実施例〕

本発明の第 1 実施例を、以下に説明する。

〔実施例 1〕

実施例 1 の試験セルとしては、上記発明を実施するための最良の形態で説明した試験セルと同様にして作製したものを用いた。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セル A 1 と称する。

【0038】

〔実施例 2〕

導電剤であるカーボンブラックとして、BET 比表面積が $39\text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いる他は、上記実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セル A 2 と称する。

【0039】

〔実施例 3〕

導電剤であるカーボンブラックとして、BET 比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いる他は、上記実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セル A 3 と称する。

【0040】

〔実施例 4〕

導電剤であるカーボンブラックとして、BET 比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いる他は、上記実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セル A 4 と称する。

【0041】

〔実施例 5〕

導電剤であるカーボンブラックとして、BET 比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ のものを用いる他は、上記実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セル A 5 と称する。

【0042】

(実施例6)

活物質であるリン酸鉄リチウムが正極活物質含有層全体の90質量%と、上記実施例1で用いたBET比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ のものが正極活物質含有層全体の5質量%となるよう規定した他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルA6と称する。

【0043】

(実施例7)

導電剤であるカーボンブラックとして、上記実施例1で用いたBET比表面積が $70\text{ m}^2/\text{g}$ のものと、上記実施例3で用いたBET比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ のものとを、それぞれ正極活物質含有層全体の5質量%ずつの割合となるように混合したものをを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルA7と称する。

【0044】

(比較例1)

導電剤であるカーボンブラックとして、BET比表面積が $12\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルX1と称する。

【0045】

(比較例2)

発明を実施するための最良の形態に示した(1)1回目の圧延条件でのみ極板を圧延し、2回目、3回目の圧延を行わない他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、比較セルX2と称する。

【0046】

(実験)

上記本発明セルA1～A7及び比較セルX1、X2の正極活物質含有層における充填密度を計測し、更にこの値から正極活物質のみの充填密度を算出すると共に、下記の充放電条件で充放電を繰り返し行い、正極活物質1gあたりの放電容量を調べたので、その結果を表1に示す。尚、下記充放電条件において、充電終止電位は $4.5\text{ V (Vs. Li/Li}^+)$ であり、放電終止電位は $2.0\text{ V (Vs. Li/Li}^+)$ である。

【0047】

- ・ 1サイクル目の充放電条件
充電電流 $1/10\text{ C}$ 、放電電流 $1/10\text{ C}$ 。
- ・ 2～6サイクル目の充放電条件
充電電流 $1/5\text{ C}$ 、放電電流 $1/5\text{ C}$ 。
- ・ 7サイクル目の充放電条件
充電電流 $1/5\text{ C}$ 、放電電流 $1/2\text{ C}$ 。
- ・ 8サイクル目の充放電条件
充電電流 $1/5\text{ C}$ 、放電電流 1 C 。
- ・ 9サイクル目の充放電条件
充電電流 $1/5\text{ C}$ 、放電電流 2 C 。

【0048】

【表1】

	本発明セル A1	本発明セル A2	本発明セル A3	本発明セル A4	本発明セル A5	本発明セル A6	本発明セル A7	比較セル X1	比較セル X2
導電剤のBET比表面積 (m^2/g)	70	39	15	90	300	70	70+15	12	70
導電剤の量 (質量%)	10	10	10	10	10	5	5+5	10	10
正極活物質含有層の充填 密度 (g/cm^3)	2.0	2.1	2.2	2.1	2.1	2.2	2.3	2.2	1.6
正極活物質の充填密度 (g/cm^3)	1.7	1.8	1.9	1.8	1.8	2.0	2.0	1.9	1.4
正極活物質 1g当たり の放電容量 (mAh/g)	156.4	139.5	145.5	154.7	156.9	145.5	155.6	107.6	145.8
	0.1C	118.8	132.2	150.8	153.8	138.8	152.3	75.0	137.1
	0.2C	152.7	105.7	144.8	149.1	130.1	146.9	50.1	32.4
	0.5C	147.1	118.6	138.7	143.7	123.8	141.5	36.9	測定不能
1C	138.8	96.4	109.7	129.3	127.5	103.0	132.3	13.7	測定不能
2C	115.5	77.8	97.8						

【0049】

表1から明らかなように、BET比表面積 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上の導電剤を用い、且つ正極活物質含有層の充填密度を $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 以上とした本発明セルA1～A7では、ローレートでの放電時（放電電流0.1C～0.5C）のみならず、ハイレートでの放電時（放電電流1C～2C）でも大きな放電容量が得られることが認められた。これに対して、BET比表面積の小さな（BET比表面積： $12\text{m}^2/\text{g}$ ）比較セルX1では、正極活物質含有層における充填密度が大きい（充填密度： $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ）にもかかわらず、ロ

ーレートでの放電及びハイレートでの放電において非常に小さな放電容量しか得られなかった。また、正極活物質含有層における充填密度の小さな（充填密度： 1.6 g/cm^3 ）比較セルX2では、BET比表面積が大きい（BET比表面積： $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ）ので、ローレートの放電の中でも微弱な放電時（放電電流 $0.1 \text{ C} \sim 0.2 \text{ C}$ ）にはある程度の放電容量が得られるが、ローレートの放電の中でも若干大きな放電時（放電電流 0.5 C ）には放電容量が極めて小さくなり、ハイレートの放電時（放電電流 $1 \text{ C} \sim 2 \text{ C}$ ）には、放電できないことが認められた。

【0050】

このような結果となったのは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、BET比表面積の小さな導電剤を用いた比較セルX1では、正極活物質であるリン酸鉄リチウムと導電剤との接触面積が小さくなり、また、正極活物質含有層における充填密度の小さな比較セルX2では、正極活物質と導電剤、及び正極活物質と正極集電体との密着性が低くなる。これらのことから、導電剤のBET比表面積や正極活物質含有層における充填密度が小さいと、正極内の電子導電性が不十分となる。これに対して、BET比表面積 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の導電剤を用い、且つ正極活物質含有層における充填密度を 1.7 g/cm^3 以上とした本発明セルA1～A7では、導電剤の粒径が小さくなって、正極活物質であるリン酸鉄リチウムの表面上に十分な量の導電剤を分散させることができるので、正極活物質と導電剤との接触面積が大きくなり、且つ、正極活物質含有層における充填密度が大きいので、正極活物質であるリン酸鉄リチウムと導電剤、及び正極活物質と正極集電体との密着性が高まる。これらのことから、本発明セルA1～A7では、正極内に良好な導電パスが形成されて、正極内の電子導電性が飛躍的に高まるという理由によるものと考えられる。

【0051】

〔第2実施例〕

（実施例1）

実施例1としては、上記第1実施例の実施例6に示す本発明セルA6を用いた。

（実施例2）

正極集電体として、粗面化していないものを用いる他は、上記実施例1と同様にして試験セルを作製した。

このようにして作製したセルを、以下、本発明セルBと称する。

【0052】

（実験）

上記本発明セルA6、Bの正極活物質含有層における充填密度を計測し、更にこの値から正極活物質のみの充填密度を算出すると共に、前記第1実施例の実験と同様の充放電条件で充放電を繰り返し行い、正極活物質1gあたりの放電容量を調べたので、その結果を表2に示す。

【0053】

【表 2】

		本発明セル A 6	本発明セル B
正極集電体の粗面化の有無		有り	無し
導電剤の BET 比表面積 (m^2/g)		70	70
導電剤の量 (質量%)		5	5
正極活物質含有層の充填密度 (g/cm^3)		2.2	2.2
正極活物質の充填密度 (g/cm^3)		2.0	2.0
正極活物質 1 g 当りの放電容量 (mAh/g)	0.1 C	145.5	147.6
	0.2 C	138.8	136.1
	0.5 C	130.1	130.1
	1 C	123.8	120.5
	2 C	103.0	83.3

【0054】

上記表 2 から明らかなように、ローレートでの放電容量では両者間に差異は認められないが、ハイレートでの放電容量では、本発明セル A 6 は本発明セル B に比べて放電容量が大きくなっていることが認められる。

【0055】

このような結果となったのは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、正極集電体として粗面化したアルミニウム箔を用いた本発明セル A 6 では、正極集電体の表面に凹凸が存在しているため、正極集電体と導電剤、及び正極集電体と正極活物質との接触面積が大きくなって、これら両者間の密着性をより高めることができる。これに対して、正極集電体として粗面化していないアルミニウム箔を用いた本発明セル B では、正極集電体の表面に凹凸が存在していないため、正極集電体と導電剤、及び正極集電体と正極活物質との接触面積が若干小さくなって、これら両者間の密着性が多少低くなるという理由によるものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、例えば携帯電話、ノートパソコン、PDA 等の移動情報端末の駆動電源のみならず、電気自動車やハイブリッド自動車の車載用電源等の大型電池に適用することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】本発明の最良の形態に係る試験セルの斜視図である。

【符号の説明】

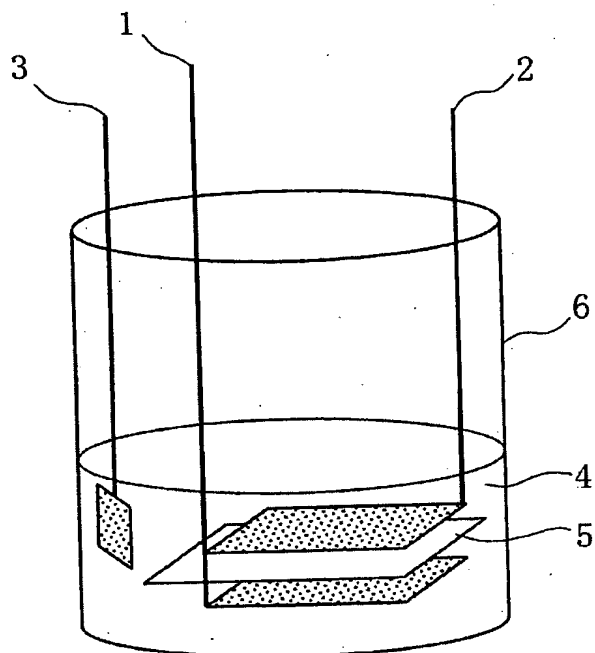
【0058】

1: 正極

2: 負極

4: 非水電解質

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】リン酸鉄リチウムを正極活物質とする場合において、電池としてのエネルギー密度を低下させることなく、正極における電子導電性を格段に向上させることにより、高容量で且つハイレート放電時の放電性能を飛躍的に向上させることができる非水電解質電池用正極及びこの正極を用いた電池を提供することを目的とする。

【解決手段】正極活物質及び導電剤を含む正極活物質含有層が正極集電体の表面に形成された正極 1 と、リチウムを吸蔵、放出可能な負極活物質を含む負極 2 と、非水電解質 4 とを備えた非水電解質電池において、上記正極活物質にはリン酸鉄リチウムが含まれると共に、上記導電剤の BET 比表面積が $15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上に規制され、且つ、上記正極活物質含有層における充填密度が $1.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上に規制されることを特徴とする。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-058375
受付番号	50400343694
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 4月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001889
【住所又は居所】	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
【氏名又は名称】	三洋電機株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100126963
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島6丁目2番3-819号
【氏名又は名称】	来代 哲男

【代理人】

100131864	
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島6丁目2番3の819
【氏名又は名称】	田村 正憲

特願 2004-058375

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社